

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-082138

(43)Date of publication of application : 02.04.1993

(51)Int.Cl.

H01M 6/16

(21)Application number : 03-270407

(71)Applicant : HITACHI MAXELL LTD
MITSUBISHI PETROCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 20.09.1991

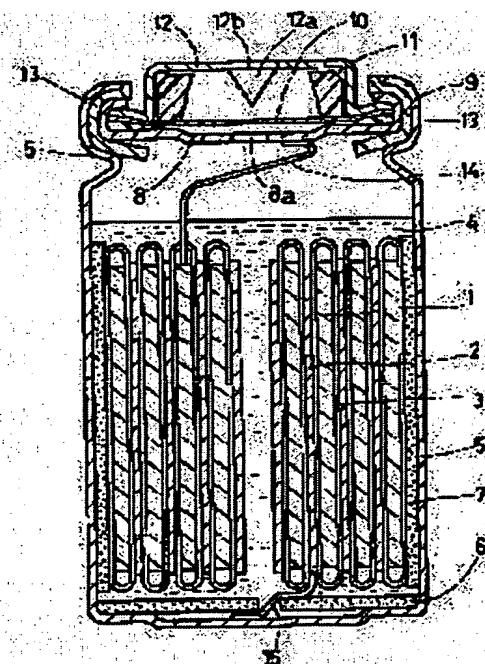
(72)Inventor : KITA FUSAJI
KAWAKAMI AKIRA
HASEGAWA KATSUAKI
KIMURA MAKIO

(54) ORGANIC ELECTROLYTE AND ORGANIC ELECTROLYTE BATTERY USING SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To heighten the conductivity of electrolyte, and lower the impedance of a battery by using vinylene carbonate as solvent and the organic electrolyte containing a specific compound as the electrolyte.

CONSTITUTION: The organic electrolyte 4 of an organic electrolyte battery, being provided with a positive electrode 1, a negative electrode 2, and a separator 3, contains vinylene carbonate as solvent and LiCnFn+1SO_3 ($n \geq 2$) as electrolyte. The conductivity of the electrolyte is increased when the vinylene carbonate is contained by 10-50 volume percentage in the whole solvent. As to the $\text{LiCnF}_{2n+1}\text{SO}_3$, it is desirable for the n to be 4 or more. Thereby it is possible to obtain the organic electrolyte having the high conductivity in the temperature range of -20°C to 20°C while securing safety. Using this, it is possible to obtain the battery having the high safety and small impedance. When 1,2-dimethoxy ethane are used together, the conductivity is increased at a low temperature.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.06.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3095268

[Date of registration] 04.08.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-82138

(43)公開日 平成5年(1993)4月2日

(51)Int.Cl.⁵

H 0 1 M 6/16

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

A 7308-4K

D 7308-4K

審査請求 未請求 請求項の数4(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平3-270407

(22)出願日 平成3年(1991)9月20日

(71)出願人 000005810

日立マクセル株式会社

大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号

(71)出願人 000006057

三菱油化株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 喜多 房次

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ
クセル株式会社内

(72)発明者 川上 章

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ
クセル株式会社内

(74)代理人 弁理士 三輪 鐵雄

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 有機電解液およびそれを使用した有機電解液電池

(57)【要約】

【目的】 安全性を確保しながら、有機電解液の伝導度を高めて、電池のインピーダンスを低下させる。

【構成】 有機電解液の溶媒としてビニレンカーボネートを全溶媒中10～50体積%用い、かつ電解質として $\text{LiC}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_3$ ($n \geq 2$) を用いる。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 溶媒としてビニレンカーボネートを含み、電解質として $\text{LiC}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_3$ ($n \geq 2$)を含むことを特徴とする有機電解液。

【請求項2】 溶媒として1, 2-ジメトキシエタンを含むことを特徴とする請求項1記載の有機電解液。

【請求項3】 アルカリ金属またはアルカリ金属を含む化合物からなる負極と、正極と、請求項1記載の有機電解液を備えたことを特徴とする有機電解液電池。

【請求項4】 有機電解液中に溶媒として1, 2-ジメトキシエタンを含むことを特徴とする請求項3記載の有機電解液電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、有機電解液およびそれを使用した有機電解液電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 リチウムからなる負極と、二酸化マンガンを正極活物質とする合剤からなる正極と、有機電解液を使用したリチウム-二酸化マンガン電池に代表される有機電解液電池は、高エネルギー密度で、かつ軽量であり、しかも長寿命であるため、増々需要が増加する傾向にある。

【0003】 ところで、この有機電解液電池は、上記例示のように、負極にリチウムを用い、正極には二酸化マンガンを正極活物質とする合剤を用いる場合がほとんどであり、電池の出力特性の向上は、主として有機電解液の性能をいかに向上させるかにかかっている。

【0004】 この有機電解液によって電池の出力特性を向上させるには、有機電解液の伝導度を高めて、電池のインピーダンス（抵抗）を小さくする必要がある。また、この有機電解液電池では、負極に反応性の高いアルカリ金属が使用され、電解液の溶媒に可燃性の有機溶媒が使用されているので、有機電解液は、上記のような伝導度の向上だけではなく、安全性も兼ね備えている必要がある。

【0005】 しかし、これまで使用されてきた有機電解液は、伝導度の向上を意図したものは安全性に欠け、安全性を考慮したものは伝導度が充分でないという問題があった。

【0006】 たとえば、特開昭59-214163号公報に記載のような、これまで一般的に使用されてきた $\text{LiClO}_4/\text{PC}:\text{DME}$ 系の有機電解液〔プロピレンカーボネート（PC）と1, 2-ジメトキシエタン（DME）との混合溶媒に LiClO_4 を溶解させたもの〕は、伝導度が高いものの、電解質の LiClO_4 の危険性が高く、安全性に欠けるという問題があった。

【0007】 また、安全性を考慮して最近使用されるようになってきた $\text{LiCF}_3\text{SO}_3/\text{PC}:\text{DME}$ 系の有機電解液〔プロピレンカーボネート（PC）と1, 2-

(2)

特開平5-82138

2

ジメトキシエタン（DME）との混合溶媒に LiCF_3SO_3 を溶解させたもの〕は、必ずしも安全性が充分といえず、 LiCF_3SO_3 よりさらに安全性の高い $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 系の有機電解液は伝導度が充分といえなかった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記のような従来の有機電解液における問題点を解消し、有機電解液の安全性を確保しながら、伝導度の高い有機電解液を開発し、該有機電解液を使用することによってインピーダンスの小さい有機電解液電池を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するため手段】 本発明は、有機電解液の溶媒としてビニレンカーボネートを使用することによって、安全性を確保しながら、有機電解液の伝導度を向上させ、この有機電解液を使用することによって電池のインピーダンスを低下させたものである。

【0010】 本発明を完成するにいたって経過を詳しく説明すると、次の通りである。

【0011】 本発明者らは、まず、電解質として $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ を用いた種々の溶媒系の有機電解液の伝導度を調べ、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3/\text{EC}:\text{DME}$ （1：2）系の有機電解液〔エチレンカーボネート（EC）と1, 2-ジメトキシエタン（DME）との体積比1：2の混合溶媒に $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ を溶解させたもの〕が高い伝導度を示すことを見出した。

【0012】 しかしながら、上記有機電解液は -10°C 付近では固体になりはじめ、伝導度が異常に低下してしまうという問題があった。

【0013】 そこで、有機電解液の凝固点を下げるため、エチレンカーボネートの骨格構造の一部に不飽和結合を導入し、これによって得られたビニレンカーボネートをエチレンカーボネートに代えて使用し、 $0.3\text{MLiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3/\text{VC}:\text{DME}$ （1：2）の有機電解液〔ビニレンカーボネート（VC）と1, 2-ジメトキシエタン（DME）との体積比1：2の混合溶媒に $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ を 0.3mol/l 溶解させたもの〕を調製し、その伝導度を調べた。

【0014】 その結果、上記有機電解液は、 -20°C でも伝導度の測定が可能であり、前記エチレンカーボネート系の有機電解液に比べて、低温（ -20°C ）での伝導性が格段に改善されることを見出し、本発明を完成するにいたった。

【0015】 本発明において、有機電解液の調製にあたり、上記ビニレンカーボネートは他の有機溶媒と併用することができる。そのような併用可能な有機溶媒としては、たとえば1, 2-ジメトキシエタン、ジメトキシメタン、ジメトキシプロパン、1, 3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、4

50

3

ーメチルー1, 3-ジオキサランなどのエーテル、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトンなどのエステル、さらにはスルフォランなどが挙げられる。

【0016】特に低温での放電特性の優れた電池を得るためには、上記有機溶媒のなかでも凝固点が低く、伝導度の向上効果が大きい1, 2-ジメトキシエタンを併用するのが好ましい。

【0017】有機電解液の調製にあたって、ビニレンカーボネートの使用量は、全溶媒中10体積%以上、特に20体積%以上にするのが好ましい。これは、ビニレンカーボネートが全溶媒中10体積%より少ない場合は、有機電解液の伝導度を高め、電池のインピーダンスを低下させる効果が十分に発揮されないからである。

【0018】上記ビニレンカーボネートだけで、有機電解液の全溶媒を構成することも可能であるが、低温での伝導度を考慮すると、ビニレンカーボネートの使用量は全溶媒中50体積%以下、特に40体積%以下にとどめることが好ましい。

【0019】また、有機電解液の調製にあたって、1, 2-ジメトキシエタンなどのエーテルを併用する場合、それらのエーテルは50~90体積%、特に60~80体積%にするのが好ましい。つまり、上記エーテルを多く加えすぎると、低温での凝固は生じにくくなるものの、伝導度が低下し、また、上記エーテルが少なすぎると、低温での伝導度が低下して、電池に使用した場合にインピーダンスが増加する。

【0020】そして、プロピレンカーボネートなどのエステルをビニレンカーボネートと併用する場合は、それらのエステル類の総量で全溶媒中50体積%以下、特に40体積%以下にとどめておくことが好ましい。

【0021】本発明の有機電解液の調製にあたり、電解質としては $\text{LiC}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_3$ ($n \geq 2$) が用いられる。また、この $\text{LiC}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_3$ に $\text{Li}_2(\text{C}_m\text{F}_{2m})(\text{SO}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CO})_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{CO})_3$ 、 $\text{LiC}_m\text{F}_{2m+1}\text{CO}_2$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiBF_4 などを混合して用いることもできる。なお、上記の化学式において n および m は整数である。

【0022】本発明において、 $\text{LiC}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_3$ ($n \geq 2$) を必須の電解質として用いるのは、 $\text{LiC}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_3$ ($n \geq 2$) が安全性が優れているからである。

【0023】また、上記 $\text{LiC}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_3$ ($n \geq 2$) において、 n が4以上のものが特に好ましい。これは n が4以上のものは特に安全性が高いからである。ただし、 n が4以上のものは、通常の溶媒系では伝導度が

(3)

特開平5-82138

4

低く、高伝導度の有機電解液が得られない。しかし、ビニレンカーボネートを用いた本発明の溶媒系では、伝導度を高めることができるので、 n が4以上のものを用いた場合でも、伝導度の高い有機電解液が得られ、 n が4以上のものの高い安全性をよりよく生かすことができる。

【0024】そして、 $\text{LiC}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_3$ ($n \geq 2$) は、有機電解液の調製にあたり、0.1~2.5mol/l、特に0.2~0.7mol/l使用するのが好ましい。また、他の電解質を併用する場合、それらは1mol/l以下、特に0.7mol/l以下の範囲で使用するのが好ましい。

【0025】つぎに、電池の主要構成部材について説明する。

【0026】本発明において、負極はアルカリ金属またはアルカリ金属を含む化合物をステンレス鋼製網などの集電材料と一体化したものからなるが、アルカリ金属としては、たとえばリチウム、ナトリウム、カリウムなどが挙げられ、アルカリ金属を含む化合物としては、たとえばアルカリ金属とアルミニウム、鉛、インジウム、カリウム、カドミウム、スズ、マグネシウムなどとの合金、さらにはアルカリ金属と炭素材料との化合物、低電位のアルカリ金属と金属酸化物、硫化物との化合物などが挙げられる。

【0027】正極には、たとえば二酸化マンガ、五酸化バナジウム、クロム酸化物、リチウムコバルト酸化物、リチウムニッケル酸化物などの正極活物質、またはこれらの正極活物質に導電助剤やポリテトラフルオロエチレンなどの結着剤などを適宜添加した合剤を、ステンレス鋼製網などの集電材料を芯材として成形体に仕上げたものが用いられる。

【0028】

【実施例】つぎに、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。

【0029】実施例1

VC:DMEの体積比1:2の混合溶媒〔ビニレンカーボネート(VC)と1, 2-ジメトキシエタン(DME)との体積比1:2の混合溶媒〕に $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ を0.3mol/l溶解して、有機電解液を調製した。

【0030】また、熱処理した二酸化マンガとカーボンブラックとポリテトラフルオロエチレンとの混合物からなる二酸化マンガ合剤をステンレス鋼製網を芯材として厚さ0.4mm、幅30mmのシート状に成形し、ステンレス鋼製の集電体を取り付けた帯状正極を250℃で乾燥し、乾燥後、乾燥雰囲気中で室温まで冷却した。

【0031】つぎに、上記帯状正極を厚さ25μmの微孔性ポリプロピレンフィルムからなるセパレータで包み、これに厚さ0.18mm、幅30mmのシート状リ

5

チウムをステンレス鋼製網に圧着した帯状負極を重ね、渦巻状に巻回して渦巻状電極体とした後、外径15mmの有底円筒状の電池ケース内に充填し、正極リード体および負極リード体のスポット溶接を行った後、上記の有機電解液を電池ケース内に注入した。

【0032】つぎに、常法にしたがって、電池ケースの開口部を封口し、図1に示す構造の筒形の有機電解液電池を作製した。

【0033】図1に示す電池について説明すると、1は前記の正極で、2は負極である。ただし、図1では、複雑化を避けるため、正極1や負極2の作製にあたって使用されたステンレス鋼製網や集電体などは図示していない。そして、3はセパレータで、4は上記の電解液である。

【0034】5はステンレス鋼製の電池ケースであり、この電池ケース5は負極端子を兼ねている。電池ケース5の底部にはポリテトラフルオロエチレンシートからなる絶縁体6が設置され、電池ケース5の内周部にもポリテトラフルオロエチレンシートからなる絶縁体7が配設されていて、前記正極1、負極2およびセパレータ3からなる渦巻状電極体や、電解液4などは、この電池ケース5内に収容されている。

【0035】8はステンレス鋼製の封口板であり、この封口板8の中央部にはガス通気孔8aが設けられている。9はポリプロピレン製の環状パッキング、10はチタン製の可撓性薄板で、11は環状のポリプロピレン製の熱変形部材である。

【0036】上記の熱変形部材11は温度によって変形することにより、可撓性薄板10の破壊圧力を変える作用をする。

【0037】12はニッケルメッキを施した圧延鋼製の端子板であり、この端子板12には切刃12aとガス排出孔12bとが設けられていて、電池内部にガスが発生して、電池の内部圧力が上昇し、その内圧上昇によって可撓性薄板10が変形したときに、上記切刃12aによって可撓性薄板10を破壊し、電池内部のガスを上記ガス排出孔12bから電池外部に排出して、電池の破裂が防止できるように設計されている。

【0038】13は絶縁パッキングで、14はリード体であり、このリード体14は正極1と封口板8とを電気的に接続しており、端子板12は封口板8との接触により正極端子として作用する。また、15は負極2と電池ケース5とを電気的に接続するリード体である。

【0039】比較例1

PC:DMEの体積比1:2の混合溶媒〔プロピレンカーボネート(PC)と1,2-ジメトキシエタン(DME)との体積比1:2の混合溶媒〕に $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ を0.3mol/l溶解して、有機電解液を調製した。

【0040】この有機電解液を用いたほかは、実施例1

(4)

特開平5-82138

6

と同様にして筒形の有機電解液電池を作製した。

【0041】比較例2

EC:DMEの体積比1:2の混合溶媒〔エチレンカーボネート(EC)と1,2-ジメトキシエタン(DME)との体積比1:2の混合溶媒〕に $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ を0.3mol/l溶解して、有機電解液を調製した。

【0042】この有機電解液を用いたほかは、実施例1と同様にして筒形の有機電解液電池を作製した。

10 【0043】上記のように作製した実施例1および比較例1~2の電池ならびに該電池に使用された有機電解液について、その特性を評価した。

【0044】まず、実施例1の電池に使用された有機電解液と比較例1~2の電池に使用された有機電解液の-20℃、0℃および20℃におけるイオン伝導度を測定した。その結果を表1に示す。

【0045】

【表1】

	イオン伝導度 (mS/cm)		
	-20℃	0℃	20℃
実施例1	2.8	3.8	4.6
比較例1	2.5	3.3	4.0
比較例2	—	2.5	5.0

30 【0046】比較例1の有機電解液は、従来から採用されてきた最も一般的な溶媒系の有機電解液であるが、表1に示すように、実施例1の有機電解液は、上記比較例1の有機電解液に比べて、いずれの温度においても、イオン伝導度が高かった。

【0047】また、比較例2の有機電解液は、溶媒としてエチレンカーボネートを使用したものであるが、20℃において比較例1の有機電解液よりイオン伝導度が高いものの、-20℃では凝固してイオン伝導度の測定ができなかった。

40 【0048】つぎに、実施例1の電池および比較例1の電池の1kHzでのインピーダンスを測定した。その結果を表2に示す。

【0049】

【表2】

50

(5)

特開平5-82138

7

	インピーダンス (1 kHz)
実施例 1	0.49 Ω
比較例 1	0.57 Ω

【0050】表2に示すように、実施例1の電池は、従来の溶媒系を使用した比較例1の電池に比べて、インピーダンスが小さかった。

【0051】つぎに、実施例1の電池の安全性を確認するために、比較例3として LiClO_4 を電解質として用いた電池を作製し、これらの電池について安全性確認のための試験を行った。比較例3の電池の作製および安全性確認のための試験方法、試験結果を以下に示す。

【0052】比較例3

電 池	異常発熱、破損の発生率 (%)
実施例 1	0 %
比較例 1	0 %
比較例 3	80 %

【0056】表3に示す結果から明らかなように、実施例1の電池は、比較例3の電池に比べて、安全性が優れていた。

【0057】

【発明の効果】以上説明したように、本発明では、溶媒としてプロピレンカーボネートを用い、電解質として $\text{LiC}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_3$ ($n \geq 2$)を用いることにより、安全性を確保しながら、 $-20^\circ\text{C} \sim 20^\circ\text{C}$ の温度域において従来の溶媒系を使用した有機電解液より伝導度の高い有機電解液を得ることができた。

【0058】また、上記有機電解液を使用することによ

8

PC:DMEの体積比1:2の混合溶媒〔プロピレンカーボネート(PC)と1,2-ジメトキシエタン(DME)との体積比1:2の混合溶媒〕に LiClO_4 を0.3mol/l溶解して、有機電解液を調製した。

【0053】この有機電解液を用いたのは、実施例1と同様にして筒形の有機電解液電池を作製した。

【0054】上記実施例1の電池、比較例1の電池および比較例3の電池を各100個ずつ10Aで -3V まで過放電させ、 -3V に達した後は、 -3V の定電圧放電を行い、電池表面温度が 150°C 以上に発熱したり(異常発熱)、破損が生じる発生率を調べた。その結果を表3に示す。

【0055】

【表3】

り、安全性が高く、かつインピーダンスの小さい有機電解液電池を得ることができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る有機電解液電池の一例を模式的に示す断面図である。

【符号の説明】

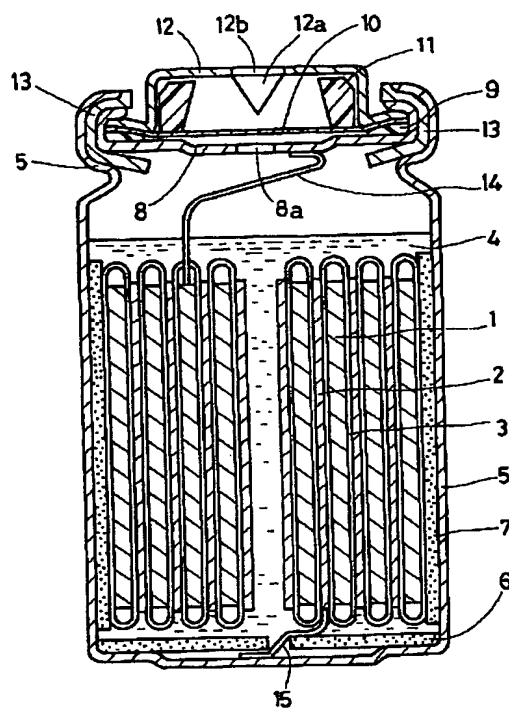
- 1 正極
- 2 負極
- 3 セパレータ
- 4 電解液

30

(6)

特開平5-82138

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 長谷川 勝昭
三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株
式会社四日市総合研究所内

(72)発明者 木村 牧男
三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株
式会社四日市総合研究所内